PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

03-252175

(43) Date of publication of application: 11.11.1991

(51)Int.CI. H01L 33/00 H01L 21/205

(21)Application number : 02-050209

(71)Applicant: TOYODA GOSEI CO LTD

TOYOTA CENTRAL RES & DEV LAB INC

UNIV NAGOYA

RES DEV CORP OF JAPAN

(22)Dat of filing:

28.02.1990

(72)Inventor:

SASA MICHINARI

MANABE KATSUHIDE MABUCHI AKIRA KATO HISAYOSHI

HASHIMOTO MASAFUMI

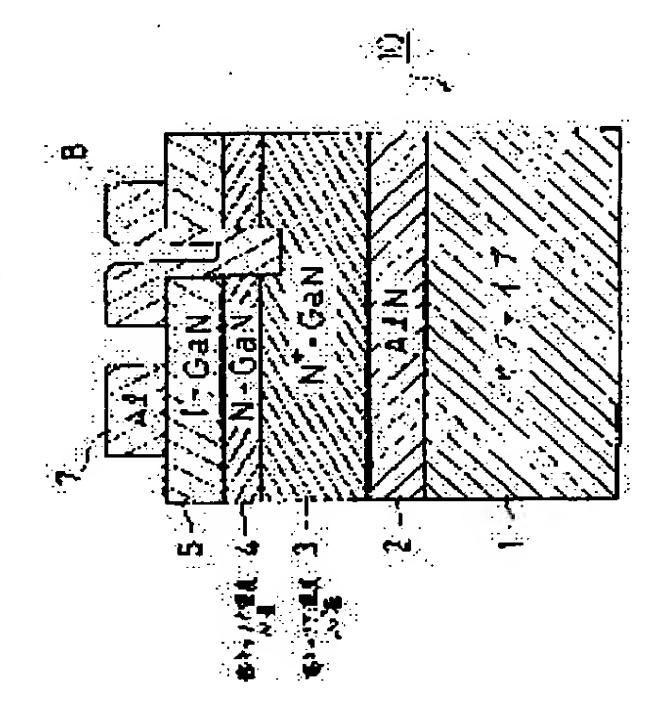
AKASAKI ISAMU

(54) MANUFACTURE OF GALLIUM NITRIDE COMPOUND SEMICONDUCTOR

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an N-type GaN compound semiconductor in which its resistivity can be controlled by controlling mixture ratio of gas containing silicon to other raw gas.

CONSTITUTION: A sapphire board 1 is vapor etched, an AIN buffer layer 2 is formed, a high carrier concentration layer 3 made of GaN is formed, and then an N+ type low carrier concentration layer 4 made of GaN is formed. Wh n the layer 3 is formed by vapor growth, H2, NH3 as other raw gas and H2 in which TMG held at -25° C are bubbled are fed to control flow rate of silane (SiH4) gas diluted with H2 is controlled as gas containing silicon.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

平3-252175 ⑫ 公 開 特 許 公 報 (A)

⑤Int. Cl. 5

庁内整理番号 識別記号

平成3年(1991)11月11日 43公開

33/00 H 01 L 21/205 8934-5F 7739-5F

> (全5頁) 請求項の数 1 未請求

窒化ガリウム系化合物半導体の製造方法 国発明の名称

> 平2-50209 ②特 願

平 2 (1990) 2 月28日 願 ②出

道 成 佐 々 明 者 @発

愛知県西春日井郡春日村大字落合字長畑1番地 株式会社内

英 勝 部 真 明 者 個発

豊田合成 愛知県西春日井郡春日村大字落合字長畑1番地

株式会社内

豊田合成株式会社 创出

愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑1番地 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1

株式会社豊田中央研究 创出 願 人 所

愛知県名古屋市千種区不老町(番地なし) 名古屋大学長

願人 勿出 新技術事業団 頭 创出 人

東京都千代田区永田町2丁目5番2号

個代 理 最終頁に続く

. 知

弁理士 藤 谷

1. 発明の名称

窒化がリウム系化合物半導体の製造方法

2. 特許請求の範囲

有機金属化合物気相成長法による窓化がりウム 系化合物半導体(AlaGa)-xN;X=0 を含む)の製造 方法であって、シリコンを含むガスを他の原料が スと同時に流すことにより気相成長させる過程に おいて、前記シリコンを含むガスと前記他の原料 ガスとの混合比率を制御することにより導電率の 制御されたN型の窒化がリウム系化合物半導体(A ℓ x G a , - x N : X = O を含む)の気相成長膜を得ることを 特徴とする製造方法。

3. 発明の詳細な説明

【産業上の利用分野】

本発明は導電率の制御されたN型の窒化がリウ ム系化合物半導体の製造方法に関し、特に、青色 発光の窒化がりウム系化合物半導体発光業子の発 光効率の改善に有効である。

【従来技術】

従来、背色の発光ダイオードに、GaN 系の化合 物半導体が用いられている。そのGaN 系の化合物 半導体は直接遷移であることから発光効率が高い こと、光の3原色の1つである育色を発光色とす ること等から注目されている。

このようなGaN系の化合物半導体を用いた発光 ダイオードは、サファイア基板上に直接又は窓化 アルミニウムから成るパッファ層を介在させて、 N型のGaN 系の化合物半導体から成る N層を成長 させ、そのN層の上にP型不純物を添加して「型 のGall 系の化合物半導体から成る「層を成長させ た構造をとっている(特開昭62-119196 号公報、 特别昭63-188977 号公银)。

【発明が解決しようとする課題】

上記構造の発光ダイオードを製造する場合に、 J 層と N 層との接合が用いられる。

そして、GaN 系の化合物半導体を製造する場合 には、通常、意図的に不純物をドーピングしなく ても、そのGaN 系の化合物半導体はN導電型とな ・り、逆に、シリコン等の半導体と異なり、l(In aulator)型の半導体を得るには、亜鉛をドープしていた。又、N型のGaNを得る場合には、その電率の制御が困難であった。

しかしながら、本発明者は、上記のGaN 発光ダイオードを製造する過程において、有機金属化合物気相成長法によるGaN 半導体の気相成長技術を確立する至り、高純度のGaN 気相成長薬を得ることができた。この結果、従来、不純物のドーピングなしに高抵抗率のN型GaN が得られため、本発明者等の気相成長技術の確立により、不純物のドーピングなしに高抵抗率のN型GaN が得られた。

一方、今後、上記のGaN 発光ダイオードの特性を向上させるためには、意図的に導電率の創御できるN型のGaN 系化合物半導体の気相成長膜を得ることが必要となってきた。

したがって、本発明の目的は、抵抗率の制御可能なN型のGaN系の化合物半導体の製造技術を確立することである。

【課題を解決するための手段】

以下、本発明を具体的な実施例に基づいて説明する。

本発明の製造方法を用いて、第1図に示す構造の発光ダイオード10を製造した。

第1図において、発光ダイオード10はサファイア基板1を有しており、そのサファイア基板1に500 AのA&Nのバッファ層2が形成されている。そのバッファ層2の上には、順に、膜厚約 2.2㎞のGaNから成る高キャリア濃度N*層3と膜厚約 1.5㎞のGaNから成る低キャリア濃度N層4が形成されている。更に、低キャリア濃度N層4の上に膜厚約 0.2㎞のGaNから成る1層5が形成されている。そして、1層5に接続するアルミニウムで形成された電極7と高キャリア濃度N*層3に接続するアルミニウムで形成された電極8とが形成されている。

次に、この構造の発光ダイオード10の製造方法について説明する。

上記発光ダイオード10は、有機金属化合物気相成長法(以下「MOVPE」と記す)による気相成

本発明は、有機金属化合物気相成長法による型化がりウム系化合物半導体(A&xGai-wN:X=0を含む)の製造方法であって、シリコンを含むがスを他の原料がスと同時に流すことにより気相成長させる過程において、シリコンを含むがスと他の原料がスとの混合比率を制御することにより、導電率の制御されたN型の窒化がリウム系化合物半導体(A&xGai-xN:X=0を含む)を得ることを特徴とする。

【発明の作用及び効果】

本発明は、館化がリウム系化合物半導体の気相 成長過程において、シリコンを含むがスと、他の 原料がスは同時に流され両がスの混合比率が制御 される。この結果、窒化がリウム系化合物半導体 の気相成長腰にシリコンが取り込まれ、そのシリ コンはドナーとして作用する。 N型気相成長膜の 導電率はシリコンを含むがスと他の原料がスとの 混合比率を制御することで変化させることができ る。

【実施例】

長により蟹造された。

用いられたガスは、NHII とキャリアガスHoとトリメチルガリウム (Ga (CHo)o) (以下「TMG」と記す)とトリメチルアルミニウム (A1 (CHo)o) (以下「TMA」と記す)とシラン (Si Ho)とジェチル亜鉛(以下「DBZ」と記す)である。

まず、有機洗浄及び熱処理により洗浄した a 面を主面とする単結晶のサファイア基板1をNOVPB 装置の反応室に載置されたサセプタに装着する。

次に、Haを旅速 2 L / 分で反応室に流しながら 温度1200℃でサファイア基板1を10分間気相エッ チングした。

次に、温度を 400でまで低下させて、Baを流速 20 ℓ / 分、NH。を流速 10 ℓ / 分、15でに保持した TMA をパブリングさせた Haを 50 cc / 分で供給して AℓN のパッファ層 2 が約 500 Å の厚さに形成された。

次に、TMA の供給を停止して、サファイア基板 1 の温度を1150でに保持し、Haを 20 ℓ/分、他 の原料ガスとしてのNH。を 10 ℓ/分及び、-15 でに保持したTMG をパブリングさせたHaを100 cc / 分で流し、シリコンを含むガスとしてHaで0.86 ppm まで希釈したシラン (SiH4)を 200㎡/分で30分流して、膜厚約 2.2㎞、キャリア濃度 1.5×10 +*/ cdのGaN から成る高キャリア濃度 N・層3を形成した。

続いて、サファイア基板 1 の温度を1150℃に保持し、8.3を 20 & / 分、FH。を 10 & / 分、~15 ℃に保持したTMG をパブリングさせた8.3を100 ℃ / 分で20分間流して、原厚的 1.5 畑、キャリア温度 1×10 1×10 1×10 GaN から成る低キャリア満度 N 層 4 を形成した。

次に、サファイア基板 1 を 900でにして、H。を20 & /分、NB。を10 & /分、TNG を 1.7×10⁻⁴ モル/分、D8 Z を 1.5×10⁻⁴モル/分の割合で供給して、原厚 0.2 mmの GaN から成る I 層 5 を形成した。

このようにして、第2図に示すような多層構造 が得られた。

次に、第3回に示すように、1層5の上に、ス

13の上にフォトレジスト14を塗布して、フォトリソグラフにより、そのフォトレジスト14が高キャリア濃度N・層3及び1層5に対する電極部が残るように、所定形状にパターン形成した。

次に、第7図に示すようにそのフォトレジスト 14をマスクとして下層のALE 13の露出部を硝酸系エッチング故でエッチングし、フォトレジスト14をアセトンで除去し、高キャリア濃度N・ 目3の電極8、1層5の電極7を形成した。

このようにして、第1図に示す構造のNIS(Neta-1-Insulator-Seniconductor)構造の変化がリウム 系発光素を製造することができる。

パッタリングにより SiO a層 1 1 を 2000 A の厚さに 形成した。次に、その SiO a層 1 1 上にフォトレジスト 1 2 を塗布して、フォトリングラフにより、 そのフォトレジスト 1 2 を高キャリア 濃度 N・層 3 に対する電極形成部位のフォトレジストを除去 したパターンに形成した。

次に、第4図に示すように、フォトレジストー 2によって覆われていないSiOz層 I 1をフッ酸系 エッチング核で除去した。

次に、第5図に示すように、フォトレジスト1 2及びSiO。居11によって覆われていない部位の I 暦5とその下の低キャリア濃度N暦4と高キャ リア濃度N・局3の上面一部を、真空度0.041orr、 高周波電力0、44W/cd、CC&2Faがスを10ml/分で供 給しドライエッチングした後、Arでドライエッチ ングした。

次に、第6回に示すように、I層5上に残っているSiOs層11をフッ酸で除去した。

次に、第7図に示すように、試料の上全面にA& 層13を蒸着により形成した。そして、そのA&層

cmから 8×10-*0 mまで変化させることができる。 なお、上記方法では、シラン (SiHa)を制御した が他の原料ガスの流量を制御しても良く、また、 両者の混合比率を制御して抵抗率を変化させても 良い。

また、本実施例ではSiドーパント材料としてシランを使用したが、Siを含む有機化合物例えばテトラエチルシラン (Si (Calls) 4) などをHaでパブリングしたガスを用いても良い。

このようにして、高キャリア濃度N¹層3と低キャリ濃度N層4とを抵抗率の制御可能状態で形成することができた。

この結果、上記の方法で製造された発光ダイオード10の発光強度は、0.2mcdであり、従来の1層とN層とから成る発光ダイオードの発光強度の4倍に向上した。

又、発光面を観察した所、発光点の数が増加していることも観察された。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の具体的な一実施例に係る発光

ダイオードの構成を示した構成図、第2図乃至第7図は同実施例の発光ダイオードの製造工程を示した断面図、第8図はシランガスの流量と気相成長されたN肩の電気的特性との関係を示した測定図である。

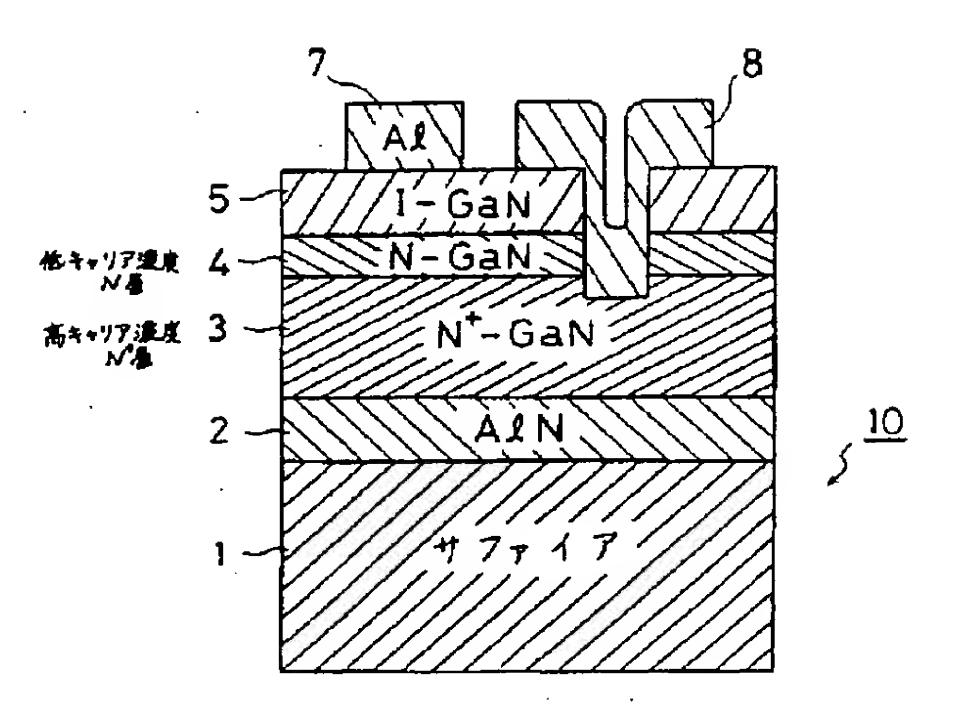
1 0 ···· 発光ダイオード 1 ····サファイア基板 2 ····パッファ暦 3 ····高キャリア濃度N* 層

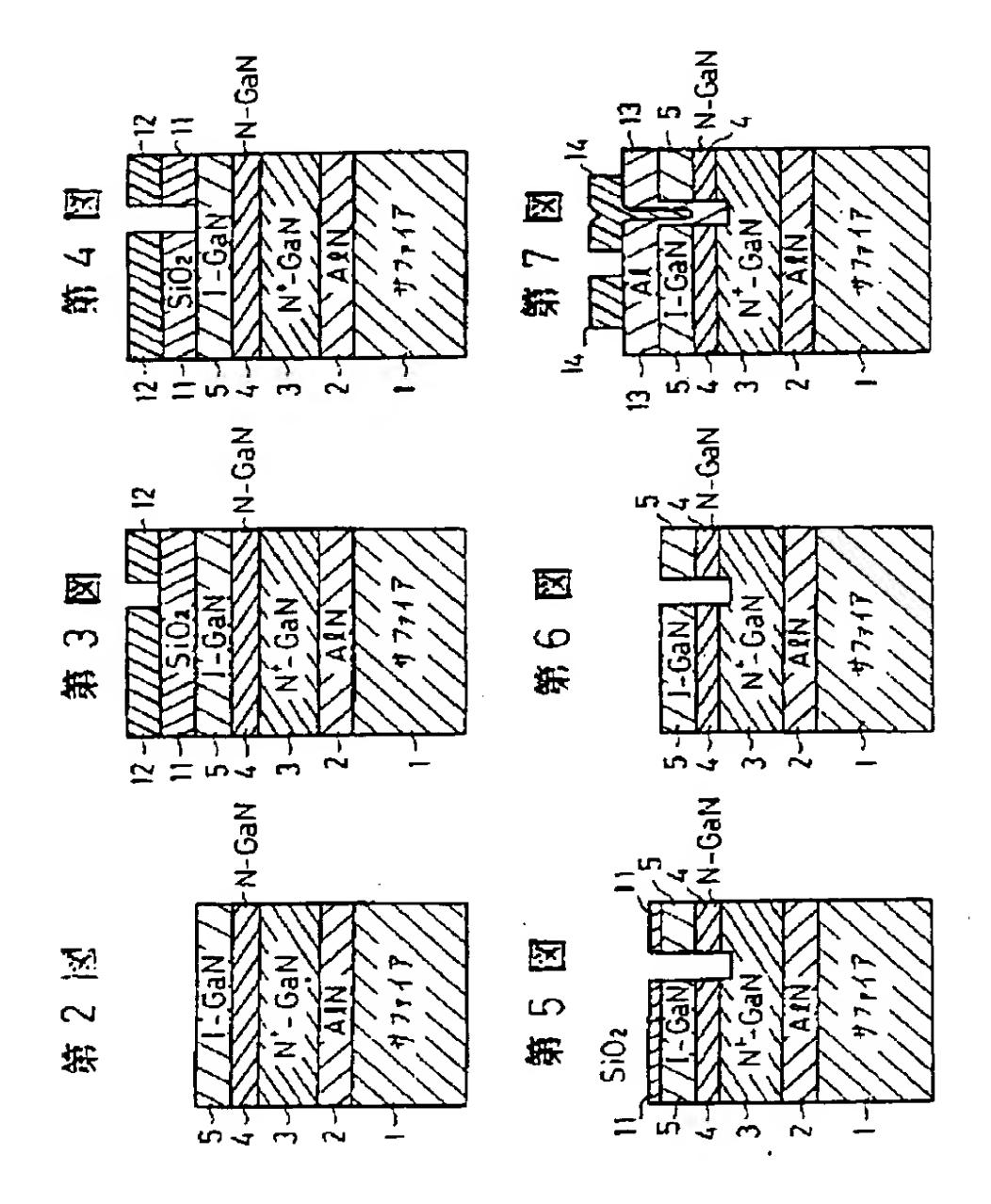
4 …低キャリア進度 N 層 5 … 1 層

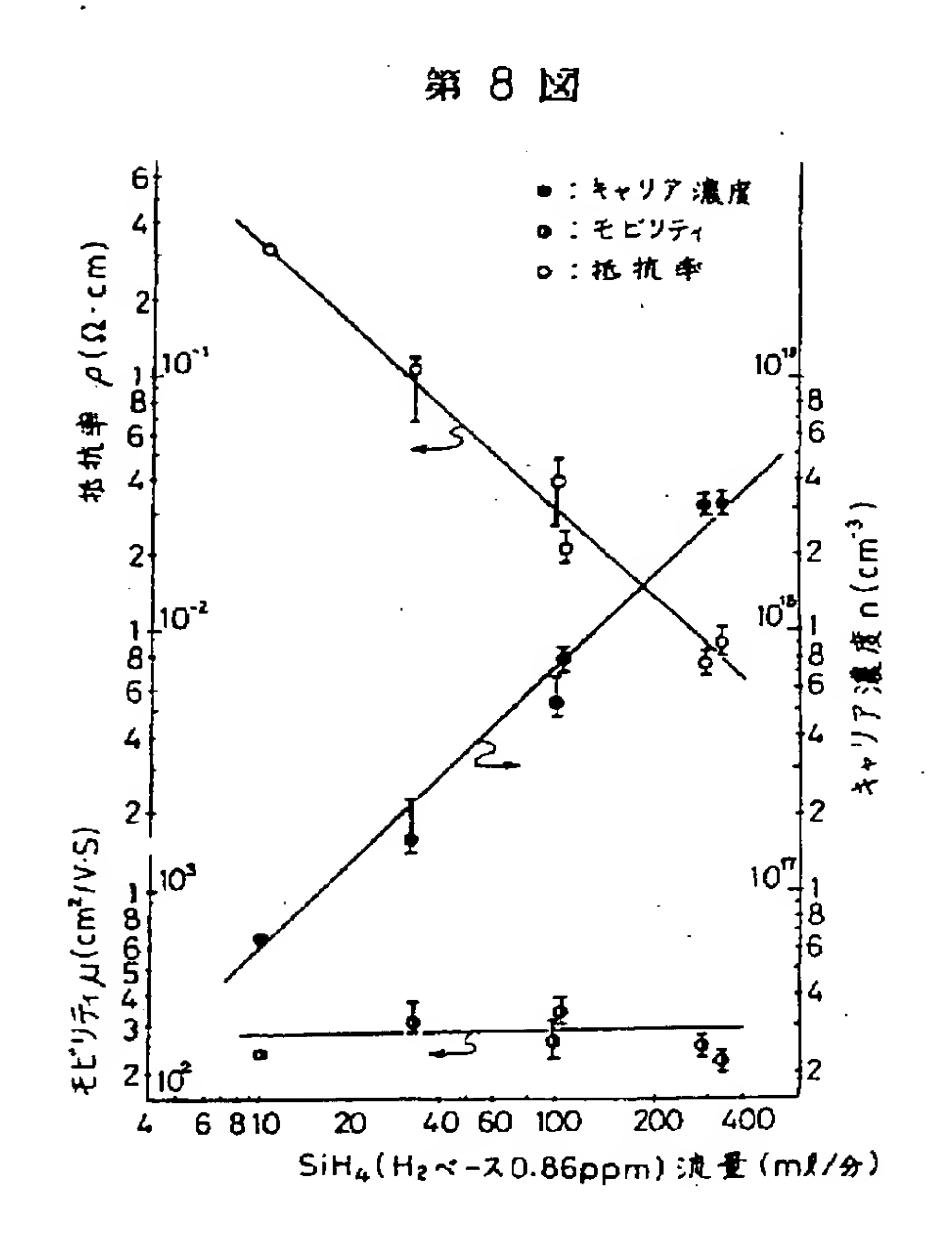
7,8…電極

特許出願人 農田 合成 株 式 会 社 特許出願人 株式会社 豊田 中央研究所特許出願人 名 古 屋 大 学 長 特許出願人 新 技 術 事 業 団 任

第 1 図







第1頁の続き					
②発 明 者	馬	淵		彰	愛知県西春日井郡春日村大字落合字長畑1番地 豊田合成
•					株式会社内
@発 明 者	at	藤	久	喜	爱知県西春日井郡春日村大字落合字長畑1番地 豊田合成
					株式会社内
@発 明 者	橋	本	雅	文	愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会
	lbat		72-		社豊田中央研究所内
⇔ 2∨ 110 ±2√	<u>+</u>	· 婚		勇	愛知県名古屋市千種区不老町(番地なし) 名古屋大学内
@発 明 者	赤	Med		73	SCARTILIZED CONTRACTOR

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載 【部門区分】第7部門第2区分 【発行日】平成8年(1996)12月13日

【公開番号】特開平3-252175 【公開日】平成3年(1991)11月11日 【年通号数】公開特許公報3-2522 【出願番号】特願平2-50209 【国際特許分類第6版】

H01L 33/00 21/205

[FI]

H01L 33/00 C 7809-2K 21/205 8617-4M

医髓髓压度

[25]

平成 7年10月19日

特許庁長官職

1.事件の表示 平成 2年17計版第 50209号

* 2. 推明の名称

童化ガリウム系化合物半導体の製造方法

3. 精正をする者

事件との関係 存許出願人

住所

愛知県名古屈市千幢区不を町(番地なし)

名师

名古屈大学县

加藤 延失

4.代理人

爱知俱名古届市中川区一神通1丁目23番地

土屋ビル3F

₩ 454 **2** (052)368-2558

(8772) 弁理士 概

谷。

5. 開正により増加する結束項の数

6. 幅正の対象

明和者の「特許請求の種園の側」及び「発明の詳細な説明の欄」

7. 補正の内容

」特許請求の範囲の個

即駅の通り

□ 発明の詳細な説明の版を次の通り訂正する。

(I)朝朝首第4頁京で行目に「N型の製化がりウム」とあるを「塩化がりウム」と訂正する。

図明細書第4頁第16行目に「N型気相成長機」とあるを「気相成長職」と訂正する。

2.特許請求の範囲

1. 有機金属化合物気相应及法による電化ガリウム系化合物半等体(AtaGai-xN:X=0を含む)の製造方法であって、シリコンを含むガスを曲の原料ガスと同時に依すことにより気相成長させる過程において、耐記シリコンを含むガスと前記他の原料ガスとの混合比率を制御することにより専電平の<u>制御された単化ガリウム</u>系化合物半等体(AtaGai-xX:X=0 を含む)の気相成反映を得ることを特徴とする製造方法。

2. 前記簿電率の製団された設化ガリウム系化合物半導体(ALzGm,-zN;X=0は含む) の気相成長度はサファイア函仮上に形成されることを特徴とする請求項」の製造方法。

3. 前記導電率の制御された窓化ガリウム系化合物半導体(AlzGal-zN: Nz-Dは含む) の気相成長牌はサファイア基仮上に形成されたバッファ層上に形成されることを特徴とする請求項目の製造方法。

4.前記導電平の制御された整化ガリウム系化合物半導体1Al_xGa_{1-x}N:X=0は含む)の気相成長度は、抵抗平3×10^{*1}~8×10^{*3}Ωemの範囲で制御されることを特徴とする前求項1乃至請求項3の製造方法。

5.前記導業率の制御された変化ガリウム系化合物半率体(AL₁Ga_{1-xN};X=0は含む)の気相成長限は、シラン(SiB₁)が久又はテトラエチルシラン(SI(C₁B₁)₁)を10~800cc/分の範囲で供給することで、導電率が制御されることを特徴とする第次項1乃至請求項4の製造方法。